

## 公開特許公報

昭53-12429

⑩Int. Cl.<sup>2</sup>  
A 61 K 7/06  
A 61 K 7/11

識別記号

⑩日本分類  
31 C 2厅内整理番号  
2115-46

⑩公開 昭和53年(1978)2月3日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全10頁)

## ⑩毛髪セット用溶液

⑩特 願 昭52-85952

⑩出 願 昭52(1977)7月18日

優先権主張 ⑩1976年7月19日のアメリカ国  
⑩706336⑩發明者 デビッド・リチャード・ゲーマ  
ンアメリカ合衆国ペンシルバニア  
州ハーレイスビル・ヘッケラー  
・ロード257

同 ウィリアム・オーガスト・カー

ン  
アメリカ合衆国ペンシルバニア  
州アピントン・グローバニア・ア  
ベニュー-1358⑩出願人 ローム・アンド・ハース・コン  
パニーアメリカ合衆国ペンシルバニア  
州フィラデルフィア・インディ  
ペンデンス・モール・ウエスト  
(番地なし)

⑩代理 人 弁理士 浅村皓 外3名

## 明細書

## 1 発明の名称

毛髪セット用溶液

## 2 特許請求の範囲

(1) (A) ① 2 個ないし 8 個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖アルキル基を有するアルキルアクリレートまたはその混合物 10 - 30 重量 %、(B) メチルメタクリレート 41 - 60 重量 %、(C) ヒドロキシエチルメタクリレート 0 - 20 重量 % および (D) メタクリル酸 12 - 30 重量 % からなるフィルム形成性共重合体であつて、計算された硝子転移温度  $T_g$  が約 40 - 80 °C の範囲であり、分子量が約 25,000 ないし約 250,000 の範囲であつて、そして、未反応アルキルアクリレート単量体が約 50 ppm 以下である共重合体、および

(B) 前記フィルム形成性共重合体に対する化粧用に受入れ可能な有機溶剤を、受入れ可能な性能を達成するよう必要な量の有機アミン中和剤とともに (A) を溶液の 1 ないし

15 重量 % の量で (B) に溶解することからなる人の毛髪を化粧用にセットするため適用するのに適し、適度な期間毛髪セットを保持し、かつ、シャンプー処理により容易に毛髪から除去可能な溶液。

(2) フィルム形成性共重合体 (A) のアルキルアクリレート成分がローブチルアクリレートである特許請求の範囲第 1 項に記載の溶液。

(3) 共重合体の分子量範囲が 50,000 ないし 150,000 である特許請求の範囲第 1 項に記載の溶液。

(4) 計算された  $T_g$  が約 45 - 75 °C の範囲である特許請求の範囲第 1 項に記載の溶液。

(5) フィルム形成性共重合体が大体次に示した重量比の成分

ブチルアクリレート	25%
メチルメタクリレート	47%
ヒドロキシエチルメタクリレート	10%
メタクリル酸	18%

を含有する特許請求の範囲第 1 項に記載の溶液。

(6) フィルム形成性共重合体のメタクリル酸成分

が共重合体の約 1.8 重量%からなる特許請求の範囲第 1 項に記載の溶液。

(7) フィルム形成性共重合体のヒドロキシエチルメタクリレート成分が共重合体の約 1.0 重量%からなる特許請求の範囲第 1 項に記載の溶液。

(8) フィルム形成性共重合体が約 70,000 の分子量を有する特許請求の範囲第 5 項の溶液。

(9) 特許請求の範囲第 1 項に記載の成分 A および B が 3.0 ないし 7.0 重量%およびハロゲン化炭化水素、圧縮ガス、揮発性炭化水素およびその混合物からなる群から選ばれる噴霧剤 7.0 ないし 3.0 重量%からなるエーロゾル組成物。

00 (1) 2 - 8 個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖アルキル基を有するアルキルアクリレート、または、その混合物 1.0 - 3.0 重量%のメチルメタクリレート 4.1 - 6.0 重量%、(2) ヒドロキシエチルメタクリレート 0 - 2.0 重量% (3) メタクリル酸 1.2 - 3.0 重量%からなる非水溶性、シャンプー可溶性重合体。

### 3 発明の詳細な説明

#### 3

洗浄で容易に除去できなければからないから、この問題はシャンプーによる十分な除去性と水および湿気抵抗性とを妥協させる正反対の結果である。

アクリル系溶液共重合体もまた毛髪噴霧剤として使用するため市販されていた。けれどもそのような製品は、これらの生成物に附隨する不快な单量体の臭気のため一部では商業的に決して成功することがなかつた。アクリル系毛髪セッティング共重合体においてより最近進歩したものは参考として米国特許第 3,577,517 号および

第 3,577,518 号 (1971 年 3 月 4 日)、米国特許第 3,453,245 号 (1969 年 7 月 1 日) および第 3,245,932 号 (1966 年 8 月 12 日) に見出される。

本発明者らは適当なアクリル系单量体の選択による最適な疎水性 / 親水性バランスが高い関係湿度で改良したカール保持性を付与しすぐれた水分抵抗性であり、卓越したシャンプーによる除去性および毛髪に対し、良い美的特性を付与する毛髪噴霧樹脂にすることを今回発見した。完成された

本発明は高底の水分抵抗性、良いカール保持性を有し、卓越したシャンプーによる除去性である改良された種々の化粧用毛髪セッティング用樹脂に関する。特に樹脂はアルキルアクリレート、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートおよびメタクリル酸のアクリル系共重合体である。

適当に調製された重合体である化粧用毛髪喷霧用樹脂はカール保持性を付与し、そして結髪 (coiffure) を保持するため毛髪に適用される。最初の合成樹脂ポリビニルピロリドンは 1953 年に紹介され、毛髪喷霧剤にまだ使用されている。その効果はせいぜい単に毛髪カール保持性を有し、そして高い関係湿度の条件で極度に粘着性であり、限界があることが判明している。最近ポリビニルピロリドン / 酢酸ビニルおよびポリビニルエーテル / 無水マレイン酸の改良された共重合体は改良されたカール保持性を付与するが、しかし、今までと同じ様に高い関係湿度では毛髪に粘着性の触感を付与するものである。毛髪喷霧剤はシャンプー

#### 4

性質のそのようなバランスは同じ骨格中に疎水性および親水性アクリル系单量体の適宜な配合により得られる。エーロゾルまたはポンプ型毛髪喷霧用組成物に配合した時、この好ましい組成の重合体は現在の競合生成物より改良した成績のプロファイル (profile) を付与することを示した。更に最終共重合体中の未反応アルキルアクリレート单量体を減少させることにより本発明者らは従来の技術によるアクリレート毛髪用樹脂の不快な臭気が無い組成物を製造することができた。

本発明の共重合体は (1) 2 個ないし 8 個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖アルキル基を有するアルキルアクリレート、約 1.0 重量%ないし約 3.0 重量%、(2) メチルメタクリレート約 4.1 重量%ないし約 6.0 重量%、(3) ヒドロキシエチルメタクリレート約 0 重量%ないし 2.0 重量%、および (4) メタクリル酸約 1.0 重量%ないし 3.0 重量%からなつていて、ここに明らかにした毛髪用喷霧組成物のすぐれた性質を達成するには種々のアクリル系单量体の上記の比率のものは計算された硝子軸

移温度( $T_g$ )が約40℃ないし80℃、好ましくは約45℃ないし75℃、そして分子量の範囲が約25,000ないし250,000、好ましくは50,000ないし150,000を有する重合体になるように選択されねばならない。最も好ましい重合体は $T_g$ 約55℃、分子量約70,000を有している。化粧用途に対しては本発明の重合体はまた比較的臭気がないものでなければならない。本発明者らは未反応アルキルアクリレート単量体、特に最終重合体組成物中に存在するブチルアクリレートの量を50 ppm以下に減少させることにより臭気は実質上最少になることを見出した。

一般に共重合体のアルキルアクリレート成分は共重合体フィルムを可塑化し、または碎け易さを減少させ、メチルメタクリレートは粘着性を有しない性質のフィルムにするよう硬さを付与し、官能性単量体[ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)およびメタクリル酸(MAA)]はシャンプーにより除去できる性質にする。好ましいアルキルアクリレートは短鎖アクリレートのブチルアクリ

リレートであり、たとえば、長鎖アクリレート、たとえば、2-エチルヘキシルアクリレートよりエチルアクリレートが好ましい。共重合体の10% / 18% (重量%) の比率である HEMA/MAA のような官能性重合体の組合せがどちらか单独よりも好ましい。18%以上に MAA の量を増すとシャンプーによる除去性を改良するが、カール保持特性に逆効果になり始める。わずかに低い成績のプロファイルであるが、それでも化粧用途に適当な共重合体は HEMA なしに MAA 23% を使用し開発された。大体 10% の HEMA の量が非固定フィルムおよびカール保持性の研究に関するデータから以下に示すように好ましい量である。高い水準の HEMA は高い関係湿度で非固定フィルムならびに低いカール保持性で逆効果になる。

共重合体は技術上既知の通常の方法により製造してもよい。最も望ましくは、共重合体はエマルジョン重合させ、次いで凍結または噴霧乾燥させて製造し、極めて低い残存単量体を含有する重合体を合成する。適当なエマルジョン重合方法は米

国特許第3,245,932号および第3,453,245号に明らかにされており、その教示することは参考としてここに取り入れられる。一つの特に効果的な方法は開始剤(たとえば、過硫酸アンモニウム)、界面活性剤、鎖長制御剤(たとえば、1.0% プロムトリクロルメタン)およびレドックス駆逐システム(セ-ブチルヒドロパーオキシド/イソアスコルビン酸)を使用する逐次追加、加熱方法を包含する。ブチルアクリレートを使用する時は BA の特有の臭気はレドックス駆逐工程の前に検出されるが、一回の駆逐で臭気を除去するのに十分であつた。もし、別に望むならば第2の駆逐処理を行なつても生成物には一般に有害でない。代表的には、BA 臭気はエマルジョン中 30 - 40 ppm の量では検出することはできない。毛髪に直接適用することにより消費者が使用する本発明の重合体の处方中に種々の中和剤、香料、溶剤、ポリペプチド、シリコン(たとえば、ポリシロキサン)、可塑剤、放射剤および他の助剤を重合体とともに、しばしば、望ましくは配合する。重合体は 1971

年 5月 4日に発行された米国特許第3,577,517号および第3,577,518号および 1975 年 10 月 14 日に発行された米国特許第3,912,808号のような毛髪喷霧組成物中に以前から使用されている材料と一般に相容性である。

通常、好ましい重合体は適当な溶剤、たとえば、水、エチルアルコール、メチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドまたは類似物に溶解し、その後アミン中和剤を加える。技術上既知で、そして本発明に有効なアミン中和剤の中では、2アミノ、2-メチル、1,3プロパンジオール(AMPD)、2-アミノ、2-メチル、1-プロパノール(AMP)、N,N,ジメチル、2-アミノ、2-メチル、1-プロパノール(DMAMP)、モノ-イソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールアミンおよびモルホリンである。可塑剤の適当な群は長鎖アルコールおよびグリコール、脂肪酸の塩およびエトキシ化エステル、エーテルおよびアルコールを

包含する。

本発明の重合体をエーロゾル組成物中に使用する時、放射剤を必要とする。圧縮ガス、たとえば、二酸化炭素、亜酸化窒素および銀素、フッ素化炭化水素、たとえば、ジクロロジフルオルメタン、トリクロルフルオルメタン等、および液体揮発性炭化水素、たとえば、プロパン、N-ブタン、1ソブタンなどすべてを単独または適当な組合せで使用してもよい。一般に放射剤は合計处方の30-70%からなるが、より高い、そしてより低い比率でもまた使用してもよい。

本発明の重合体で調製するある代表的な処方剤(次の実施例に記載する処方した生成物で使用する)は次の通りである。

#### エーロゾル毛髪用噴霧剤

	レギュラー (重量%)	強い保持性剤 (重量%)
重合体・C・(以下の第1表)	1,000	2,000
AMP	0,091	0,182
SDA-40	33,909	32,818

## 11

以下に説明する。

#### 原材料

・ プチルアクリレート

・ メチルメタクリレート

・ ヒドロキシエチルメタクリレート

・ メタクリル酸

・ シポン(Sipon)WD(界面活性剤)

・ プロムトリクロルメタン(錆長抑制剤)

・ 過硫酸アンモニウム(開始剤)

・ t-ブチルヒドロパーオキシド

・ イソ-アスコルビン酸

・ 5ガロンバッチ処方

#### (1) 装置

5ガロン硝子カマは添加ポンプ、コンデンサー、かきませ機、温度計および銀素流入器を備えていた。加熱および冷却装置も備えていた。

#### (2) 材料仕込量 - エマルジョンおよびカマ

材料	エマルジョン	カマ
脱イオン化水	2120 g	8780 g
シポンWD	21.7 g	15.7 g

フレオン(Freon)11/フレ  
オン12(60/40)

65,000 65,000

香料

十分な量 十分な量

#### 非エーロゾル毛髪用噴霧剤

	レギュラー (重量%)	強い保持性剤 (重量%)
重合体・C・(以下の第1表)	3,000	4,000
AMP	0,273	0,364
SDA-40	96,727	95,636
香料	十分な量	十分な量

重合体Cはすべての程度の中和で SDA-40 / 水溶液中に広範囲の溶解度を示し、量を変えた SDA-40(エタノールの化粧用品質)、フレオン11およびフレオン12と一般に相容性である。

次の特別な実施例は好ましい方法および本発明の実施態様を説明する。

#### 実施例1

・ プチルアクリレート(BA)25%、メチルメタクリレート(MMA)47%、HEMA 10%およびMMA 18%を含有する化粧用共重合体の製造を

## 12

・ プチルアクリレート	1875 g	-
・ メチルメタクリレート	3520 g	-
・ ヒドロキシエチルメタクリレート	750 g	-
・ プロムトリクロルメタン	75 g	-
・ メタクリル酸	1350 g	-

#### (3) 触媒

過硫酸アンモニウム - 脱イオン化水 250 g 中に 1.5 g

#### (4) 驅逐剤

・ t-ブチルヒドロパーオキシド	脱イオン化水 250 g 中に 3.5 g
・ イソ-アスコルビン酸	脱イオン化水 250 g 中に 4.4 g

#### 製造方法

##### (1) カマ

- 脱イオン化水およびシポンWDを仕込む。
- カマに銀素を流入させ、かきませながら系を83°Cに加熱する。

##### (2) エマルジョン

- 脱イオン化水およびシポンWDを仕込む。
- ・ プチルアクリレート、メチルメタクリレ-

- トおよびヒドロキシエチルメタクリレートを添加し、それぞれを添加後乳化し、  
 c. プロムトリクロルメタンを加え、そして、乳化し、  
 d. メタクリル酸を加え、そして、乳化する。

## (3) 重合

- a. 空素を充满させた 83°C のカマにあらかじめ生成させたエマルジョン 650.0 g を加え、5 分かきませ。  
 b. 83°C の系に触媒溶液を添加し、15 分かきませる。最初の発熱を 86°C に制御する。残りの反応中系を 85°C に保持する。  
 c. 单量体エマルジョンの添加を開始し、100 分で添加を終了する（記述した 5 ガロン実験には約 9.6 mL/分の速度が必要である）。  
 d. 单量体の添加が完了後、系を 85°C に 15 分保持する。  
 e. 駆逐剤を加え、45 分かきませ。  
 f. 25°C に冷却し、口過する。

## 代表的な製品の性状

	15		
D	BA/MMA/MAA/26.5/50.5/25	1.0	55
E	BA/MMA/HEMA/MAA/24.5/52.5/5/18	1.0	52
F	BA/MMA/MAA/27.5/44.5/28	1.0	55
G	BA/MMA/HEMA/MAA/21/41/20/18	1.0	52
H	BA/MMA/MAA/30/52/18	1.0	45
I	BA/MMA/HEMA/MAA/19/53/10/18	1.0	64
J	BA/MMA/HEMA/MAA/13/59/10/18	1.0	79

\* ここに示す計算  $T_g$  [たとえば、ホックス (Fox) の式を使用] は次のような個々の成分に対し仮定した  $T_g$  に基づいている。

均質重合体	高分子量均質重合体の $T_g$
BA	-54°C
MMA	105°C
HEMA	55°C
MAA	200°C

## 実施例 3

上記第 1 表のいくつかの重合体は中和し、および、中和せずにフィルムを形成させ、それらの性

pH	1.8
固体分	40.2
ブルークフィールド (Brookfield) 粘度 (2, 60)* (cps)	17.5
ガム (混潤時)	痕跡
残存 BA (%)	0.003

\* スピンドル #2 #, 6 rpm

## 実施例 2

実施例 1 の一般的方法にしたがい多数の重合体を凍結乾燥エマルジョンとして（水を除去し、好ましくない残存单量体を減少させる方法として）製造した。組成、鎖長制御剤量 (BTM - プロムトリクロルメタン等) および  $T_g$  °C を次の表に示す。

第 1 表

重合体記号	組成	BTM(g)	$T_g$ °C*
A	BA/MMA/HEMA/MAA/30/42/10/18	--	42
B	BA/MMA/MAA/25/57/18	1.0	55
C	BA/MMA/HEMA/MAA/25/47/10/18	1.0	52

## 16

質を試験した。試験するために  $T_g$  55°C を有する重合体 B, D および A (第 1 表から) を選択し、 $T_g$  45°C を有する重合体 H を対照として選んだ。結果を次の表に総括する。

第Ⅰ表

試料	TG 5.5°Cのフィルムの性質									
	*吸湿性 (関係湿度9.0% / 28°C)			**耐水性 (24時間)			*シャンプー溶解性 (アレルプロテイン) (Protein)21			
	中和(AMPD)	15°	30°	1時間	2時間	4時間	8時間	(24時間)	2(2分)	4分
H	75%	2	2	2	2	3	3	1	>6時間	>6時間
B	0%	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	50%	1	1	1	2	2	2	1	21分	6時間
	75%	2	2	2	2	2	2	1	6分	5時間
D	0%	1	1	1	1	1	1	1	>6時間	>6時間
	50%	1	1	1	1	2	2	2	1	4分 40分
F	0%	1	1	1	1	1	1	1	>6時間	>6時間
	20%	1	1	1	2	2	2	1	6分	20分
	50%	2	2	3	3	3	3	1	2分	7分

上記の第Ⅰ表のアレルおよびプロテインシャンプー溶解性のデータは水で1:4で希釈したアレルまたはプロテインシャンプー中に非固定フィルムが溶解するのに必要な時間を示す。結果はMMAの濃度が増すとシャンプー溶解性が非常に改良されることを示す。けれども、この結果は50%中和されたMMA 28%を含有する重合体は75%中和されたMMA 18%を含有する重合体と同じ量のアミンが必要である事実を含む。75%中和された試料Bと50%中和された試料Fのシャンプー溶解性データを比較することにより、より高い酸含有重合体Fはより高いシャンプー溶解性であることを示す。これらの知見は付加的な試験結果により裏付けられる。

#### 実施例4

上記実施例3の方法を使用し、第Ⅰ表の他の重合体を試験した。結果を次の表に総括する。

記号  
\* 吸湿性 1=変化なし  
2=わずかに粘着性  
3=完全にフィルムでなくなり、フィルムがスープ状になる。  
4=フィルムが溶解

\*\* 耐水性 1=粘着なし  
2=フィルムが白化  
3=フィルムが崩壊  
4=フィルムが溶解

第Ⅲ表

## Tg 55°Cのフィルムの性質

試料	中和(AMPD)	吸湿性 (関係湿度 90% / 28°C)						耐水性 8時間	シャンプー溶解性 プレル プロンテイン 21	
		15'	30'	1時間	2時間	4時間				
H	75%	2	2	2	2	3	3	2(2分)	4分	1.5時間
B	0%	1	1	1	1	1	1	1(24時間) >6時間	>6時間	>6時間
	50%	1	1	1	2	2	2	1(24時間) 21分	6分	6時間
	75%	2	2	2	2	2	2	1(24時間) 6分	5時間	
E	0%	1	1	1	1	1	1	1(24時間) >6時間	>6時間	
	50%	1	1	1	2	2	2	1(24時間) 10分	6時間	
C	0%	1	1	1	1	1	1	1(24時間) >6時間	>6時間	
	50%	2	2	2	2	2	2	1(24時間) 4分	40分	
G	0%	1	1	1	1	1	1	2(30分)	2.5時間	>6時間
	20%	1	1	1*	1	1	1	2(10分)	10分	2.5時間
	50%	2	2	2*	2	2	3	2(10分)	1分	8分
A	0%	1	1	1	1	1	1	1(24時間) >6時間	>6時間	
	50%	1	1	2	2	2	2	1(24時間) 29分	6時間	
	75%	2	2	2	2	3	3	1(24時間) 14分	2時間	

\* 重合体フィルムが90%RHで1時間後白色に変わつた。

## (21)

第Ⅱ表および第Ⅲ表に報告した結果とともに実施例3と4で上記で明らかにした非固定フィルム試験は吸湿性、水感受性およびシャンプー溶解性を決定するために行なつた。これらの結果は標準ビニル床タイルにエタノール溶液を流し込み重合体のフィルムを注型することにより行なつた。溶液は固体分30%で調製し、10ミル引下げ台(downdown block)を使用して注型した。フィルムはタイルからはぎ取る前に空気乾燥させた。それらを1/4"×1/2"片に切り試験する前に乾燥箱(10%RH)中の試料ガラス硝子瓶に1夜間入れておいた。

## (1) 吸湿性試験

関係湿度90%、28°Cの環境下の硝子板上の非固定フィルムを置き吸湿性試験を行なつた。これらの試験に使用した室は、ホットパック(Hotpack)「孵卵器」であつた。フィルムはミクロスパチュラを用いて15分、30分、1時間、2時間、4時間および8時間後、水可塑性および粘着性の形跡を調査した。結果は次に従い判定し

た。

等級	観察結果
1	変化なし
2	硝子にわずかに粘着または接着
3	硝子に中位に粘着または接着
4	フィルムの元の形体が完全に失われ、 フィルムがスープ状になる。

## (2) 耐水性試験

フィルムを「乾燥箱」中で1夜間平衡させた後非固定フィルムの試料が入っている硝子瓶に脱イオン化水を加え耐水性を試験した。フィルムのいかなる変化をその変化に要する時間として記録した。水中のフィルムの変化を次のように記録した。

等級	観察結果
1	変化なし
2	フィルムの白化
3	フィルムの崩壊
4	フィルムの溶解

## (3) シャンプー溶解性試験

非固定フィルムの試料が入っている硝子瓶に1

: 4 に希釈した・プレルシャンプー・および・油汚れ毛髪用プロテイン 2 1 シャンプー・の水溶液を加えシャンプー溶解性を試験した。調製する際プレルシャンプーは pH 7.5 であるが、プロテイン 2 1 は pH 6.5 である。フィルムが完全に溶解するまでに必要な時間を記録した。

#### 実施例 5

根本でいつしょに固め長さ 2 2 cm につみ切つた茶色未使用毛髪の見本 1.5 g を用いて本発明の重合体についてカール保持性を検討した。130°F の 1 : 4 に希釈したプレルシャンプー溶液中で最初に洗たくし各見本を試験用に調整した。見本をホットタップ水で徹底的にすすぎ、もつれおよび過剰な水を除去するため数回横で梳いた。10.0 D. 硝子糸巻に巻いた非固定末端といつしょの根本に 100 g の重りを取り付け、見本をコイルに巻き、重りは固定せずぶら下げる。カールがほどけるのを防ぐため各見本にクリップを使用した。50°C で 1 時間、次いで室温で 16 時間見本を乾燥した。次いで糸巻を取り除き、各見本を螺旋形

態にした。各カールに分析用天秤の重りを付けた。 固形分 4% に調製した試験用毛髪噴霧処方剤をプレバール (Preval) エーロゾル装置により 121 シチの距離から 4 秒間各カール上に噴霧し、その間カールは長軸を 60 rpm の速度で回転させた。

次いでカールは試験する前に再度重量を秤り、被覆加工量を測定した。26°C, 90% RH に設定し制御した温度および関係湿度の環境に置いた。各カールの最初の長さを測定した。30 分毎に 3 時間および 21 時間後測定値を記録した。カール保持率は次式により計算した。

$$\text{カール保持率} = \frac{L_e - L_t}{L_e - L_0} \times 100$$

(ただし、 $L_e$  = 十分に伸ばした時の毛髪見本の長さ)

$L_0$  = 最初の毛髪見本の長さ

$L_t$  = 試験条件にある時間 T さらした後の毛髪見本の長さ

本発明の好ましい重合体を市販重合体および通常の毛髪噴霧剤に対し比較するため、BA 25%、

#### 2 4

MMA 47%、HEMA 10% および MA 18% を含有する上記実施例 1 の重合体組成物（第 1 表で重合体 'C'）を AMP で 50% 中和し、SDA-40（エタノールの化粧用品質）中重合体 4 重量% 溶液を調製した。予備試験で卓越したカール保持性を示した市販毛髪噴霧用重合体アムホーマー（Amphomer）[ナショナルスター・チ社（National Starch Company）の製品]を AMP で 50% 中和し、SDA-40 中 4% の第 2 の噴霧剤溶液に調製した。これらの組成物および良い性能を有する通常の毛髪噴霧剤について先の方法でカール保持性を試験した。

#### 2 5

試料	平均被覆加工量 (g)	カール保持率 (90% RH-65°C)			
		1時間	2時間	3時間	21時間
実施例 1 の重合体	2.0	9.0	8.8	8.8	8.8
実施例 1 の重合体	5.7	9.1	8.9	8.9	8.9
アムホーマー	2.0	8.2	8.2	8.2	8.2
アムホーマー	5.7	8.4	8.4	8.4	8.4
通常の毛髪噴霧剤	2.2	6.7	6.0	6.0	6.0
通常の毛髪噴霧剤	7.7	7.8	7.4	7.4	7.1

本発明の重合体は、たとえ20%の低い被覆加工剤重量であつても感動的なカール保持率であることを第Ⅳ表のデータは示す。

#### 実施例6

第1表の重合体Cを含有するいくつかの毛髪噴霧用処方剤から注型したフィルムについてインストロンにより抗張力を測定した。フィルムを注型した後、室温でそれらを乾燥した。実際の試験の前に関係湿度50%と90%で5時間条件を整えた後のフィルムについて抗張力の評価を行なつた。(インストロン試験機のクロスヘッド速度は最初のジョー( jaw )開き0.5インチで0.2インチ/分であつた。

処方	関係湿度条件	切断伸度 最高荷重	
		(%)	(kg/in <sup>2</sup> )
重合体C(上記第Ⅰ表)	50%	7%	542
	90%	8%	567
ミスブレックスーパーホールド (Miss Breck Superhold)	50%	7%	520
	90%	558%	310
ファイナルネット(Final Net) (クライロール社(Clairol Inc))	50%	11%	574
	90%	363%	346

重合体 (第Ⅰ表)	中和 試験回数	第V表 90%RH 25°Cでのカール保持性					
		1時間		2時間		3時間	
		平均偏差(%)	平均偏差(%)	平均偏差(%)	平均偏差(%)	平均偏差(%)	2.1時間 平均偏差(%)
H 75%AMPD	6	88 ± 2	87 ± 2	85 ± 2	85 ± 2	83 ± 3	
B 75%AMPD	8	93 ± 1	92 ± 1	90 ± 1	90 ± 1	90 ± 1	
D 50%AMPD	6	91 ± 1	91 ± 1	91 ± 1	91 ± 1	88 ± 2	
F 33%AMPD	8	92 ± 1	90 ± 1	87 ± 2	87 ± 2	87 ± 2	
E 50%AMPD	7	90 ± 2	90 ± 2	90 ± 2	90 ± 2	85 ± 2	
O 50%AMPD	10	95 ± 1	94 ± 1	92 ± 1	91 ± 1	91 ± 1	
O 40%AMPD	6	90 ± 2	86 ± 2	84 ± 2	84 ± 2	81 ± 3	
A 50%AMPD	6	92 ± 1	91 ± 1	89 ± 2	89 ± 2	89 ± 2	

上記のデータは高い関係湿度で卓越した抗張力と低い吸湿性(フィルムの伸展)を保持する本発明の新規な重合体の能力を示す。

#### 実施例7

実施例5で示した方法に従い、上記第Ⅰ表に示したそれぞれの重合体材料のカール保持性を90%RHで何回も試験した。

MMAの量を増すとカール保持性はわずかに逆効果であるように見えることを上記の結果は示す。けれども、重合体フィルムの十分なシャンプーによる除去性を得るにはある最低のMAA量が必要であることを考慮しなければならない。HEMA含有重合体の成績を再度見直すと最高のカール保持性は重合体CのようにHEMA 10%で得られることが見られる。この重合体は、また、有機アミンで中和する時非固定フィルム性能の異常な釣合を備えていた。

化粧用として適当な混合物中の重合体の処方は化粧化学者の技術の通常技術の範囲内である。十分な水および(または)シャンプー溶解性を得るために、ここに明らかにした1種またはそれ以上のアミン中和剤で中和する必要がある。もし、重合体を毛髪セッティングローションのような水性媒質の処方剤に調製するならば高水準の中和が通常必要である(40-100%、好ましくは50-80%)。そのような処方剤の目的には水はここで使用する「有機溶剤」なる用語内に包含

されると解釈する。重合体の多くより望ましい性質は過度の中和により犠牲となる（たとえば、水分抵抗性、抗張力）から、特別な処方剤に対し所望の性質を達成するよう両立する中和の最底値が好ましい。

代理人 浅村皓  
外3名

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**